

(11)Publication number : **2004-339585**
(43)Date of publication of application : **02.12.2004**

(21)Application number :	2003-139293	(71)Applicant :	KOBE STEEL LTD KOBELCO KAKEN:KK
(22)Date of filing :	16.05.2003	(72)Inventor :	TAKAGI KATSUHISA NAKAI JUNICHI TAUCHI HIRONORI SATO TOSHIKI MATSUZAKI HITOSHI FUJII HIDEO

PROBLEM TO BE SOLVED: To inhibit the remarkable lowering of the yield factor of a Bi amount in a thin film formed with the use of an Ag-Bi alloy sputtering target.

SOLUTION: The Ag-Bi-based alloy sputtering target contains Bi dissolved in Ag. The sputtering target has the intensity of precipitated Bi of 0.01 atom%-1 or less, when it is calculated, for instance, in accordance with a predetermined expression on the basis of an X-ray diffraction measurement result, and has an area ratio of the total of predetermined intensities (intensities of levels 3 to 6 among eight levels) in an amount of 89% or more, when an areal distribution of the characteristic X-ray intensity of Bi is measured with an X-ray microanalysis, and the area ratio of each intensity is calculated on the basis of the measurement result.

4/29/2005 8:52 AM

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-339585

(P2004-339585A)

(43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int. Cl.⁷

F 1

テーマコード (参考)

C 2 3 C 14/34

C 2 3 C 14/34

A

4 K 0 2 9

C 2 2 C 5/06

C 2 2 C 5/06

Z

4 M 1 0 4

C 2 2 F 1/14

C 2 2 F 1/14

5 D 0 2 9

G 1 1 B 7/24

G 1 1 B 7/24

5 3 8 E

5 D 1 2 1

G 1 1 B 7/26

G 1 1 B 7/26

5 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-139293 (P2003-139293)

(22) 出願日 平成15年5月16日(2003.5.16)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町二丁目10番2
6号

(71) 出願人 000130259

株式会社コベルコ科研

兵庫県神戸市中央区臨浜海岸通1丁目5番
1号

(74) 代理人 100075409

弁理士 榎木 久一

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司

(72) 発明者 高木 勝寿

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Ag-Bi系合金スパッタリングターゲットおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Ag-Bi系合金スパッタリングターゲットを使用して形成される薄膜中のBi量の歩留まりの著しい低下を抑制する。

【解決手段】 Ag-Bi系合金スパッタリングターゲットは、BiがAgに固溶している。このスパッタリングターゲットは、例えば、X線回折結果に基づき下記式に従って算出される析出Bi強度が $0.01 \text{ 原子}\%^{-1}$ 以下であり、Biの特性X線強度の面分布をX線マイクロアナリシス法によって算出したとき、所定強度（8段階中、第3～第6段階の強度）の合計面積比が89%以上である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

BiがAgに固溶しているAg-Bi系合金スパッタリングターゲット。

【請求項2】

Ag-Bi系合金スパッタリングターゲットであって、スパッタリング面の複数箇所を選択し、X線回折法によってAg(111)面のX線回折ピーク強度、Ag(200)面のX線回折ピーク強度、Ag(220)面のX線回折ピーク強度、Ag(311)面のX線回折ピーク強度、Bi(102)面のX線回折ピーク強度を測定した時、下記式で示される析出Bi強度の平均値が0.01原子%以下であることを特徴とするAg-Bi系合金スパッタリングターゲット。

10

析出Bi強度 = $[I_{Bi(102)} / (I_{Ag(111)} + I_{Ag(200)} + I_{Ag(220)} + I_{Ag(311)})] / [Bi]$

【式中、 $I_{Bi(102)}$ はBi(102)面のX線回折ピーク強度[単位はcps(counts per second);以下、同じ]を、 $I_{Ag(111)}$ はAg(111)面のX線回折ピーク強度を、 $I_{Ag(200)}$ はAg(200)面のX線回折ピーク強度を、 $I_{Ag(220)}$ はAg(220)面のX線回折ピーク強度を、 $I_{Ag(311)}$ はAg(311)面のX線回折ピーク強度を示す。[Bi]は、Ag-Bi系合金スパッタリングターゲットのBi含有量(単位は原子%)を示す。】

【請求項3】

Ag-Bi系合金スパッタリングターゲットであって、
X線マイクロアナリシス法によってスパッタリング面におけるBiの特性X線強度の面分布を測定したときに、該特性X線を強度レベルが0から最大値の間で8等分に分類し、強度レベルの低い方から順に第1強度、第2強度、第3強度、第4強度、第5強度、第6強度、第7強度、第8強度と名付け、第1～第8のそれぞれの強度の面積比(第1～第8強度の合計面積を100%とする)を算出したとき、
第3～第6強度の面積比の合計が89%以上であることを特徴とするAg-Bi系合金スパッタリングターゲット。

20

【請求項4】

平均結晶粒径が200μm以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のAg-Bi系合金スパッタリングターゲット。

30

【請求項5】

Bi含有量が3原子%以下(0原子%を含まない)のAg基合金である請求項1～4のいずれかに記載のAg-Bi系合金スパッタリングターゲット。

【請求項6】

前記Ag-Bi系合金スパッタリングターゲットは、下記第1、第2、及び第3の特性補助合金元素から選択される少なくとも1種を含有するものである請求項1～5のいずれかに記載のAg-Bi系合金スパッタリングターゲット。

第1の特性補助合金元素:Mg、Pd、Pt、Au、Zn、Al、Ga、In、Sn、及びSbから選択される少なくとも1種

第2の特性補助合金元素:Be、Ru、Rh、Os、Ir、Cu、及びGeから選択される少なくとも1種

40

第3の特性補助合金元素:Y、La、Ce、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ti、Zr、及びHfから選択される少なくとも1種

【請求項7】

Ag-Bi系合金を、温度350℃以上、時間0.3hr以上、冷却速度3℃/min以上の条件で溶体化処理することを特徴とするAg-Bi系合金スパッタリングターゲットの製造方法。

【請求項8】

溶体化処理温度が830℃以下、溶体化処理時間が13hr以下である請求項7に記載のAg-Bi系合金スパッタリングターゲットの製造方法。

50

【請求項 9】

請求項 1～6 のいずれかに記載の Ag-Bi 系合金スパッタリングターゲットをスパッタリングする Ag-Bi 系合金薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スパッタリング法によって Ag-Bi 系合金薄膜を形成するのに有用な Ag-Bi 系合金スパッタリングターゲット、その製造方法、並びに該ターゲットを用いた Ag-Bi 系合金薄膜の製造方法に関するものである。

【0002】

10

【従来の技術】

純 Ag や Ag 合金などの Ag 系薄膜は、反射率や透過率が高く消衰係数が低いなど光学的特性に優れており、熱伝導率が高く熱的特性にも優れ、電気抵抗率が低く電気的特性にも優れ、さらには優れた表面平滑性を有するため、光情報記録媒体の反射膜や半透過反射膜や熱拡散膜、フラットパネルディスプレイの反射電極膜や配線膜、熱線反射／遮蔽窓ガラスの Low-E 膜、電磁波シールドのシールド膜などに広く適用されている。

【0003】

このような優れた特性を有する Ag 系薄膜を形成する際に使用するスパッタリングターゲットについても、多数の改善検討が試みられている（特許文献 1, 2 など）。すなわち特許文献 1 は、0.1～2.5 at % の金と 0.3～3 at % の銅を含有させた銀合金（若しくは銀ベース複合金属）でスパッタリングターゲットを構成すれば、スパッタリング時の酸素などガス雰囲気による悪影響（可視域の短波長側の光透過率・光反射率の低下）を防止できることを報告している。また特許文献 2 は、Ag スパッタリングターゲットにおいて、 $((111) + (200)) / (220)$ 面配向比を 2.20 以上とすればスパッタレートを上げることができ、薄膜の生産効率を高めるとしている。

【0004】

ところで Ag 系薄膜は、前記のような種々の改良が加えられており、上述したように光学的特性・熱的特性・電気的特性に極めて優れているものの、適用製品が使用される環境下に長時間置かれた場合、酸化、腐食、凝集、剥離などに起因する劣化が生じることがあり、長期信頼性についてさらなる改善が望まれている。

30

【0005】

【特許文献 1】

特開平 9-324264 号公報（特許請求の範囲、段落 0010、発明の効果）

【特許文献 2】

特開 2000-239835 号公報（特許請求の範囲、発明の効果）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

例えばスパッタリング法などによって成膜された純 Ag 薄膜は、多数の結晶欠陥（空孔、転位、粒界など）を含み、この結晶欠陥を介して Ag 原子が容易に拡散するため、純 Ag 薄膜を高温高湿下で保持すると、Ag 原子が各所で拡散・凝集し、表面粗度や結晶粒径が増大する。また塩素イオンなどのハロゲンイオンを含む環境下においても同様に、Ag 原子は容易に拡散・凝集する。

【0007】

本発明者らは、Ag 系薄膜の長期信頼性を改善するため鋭意検討を重ねており、その結果を出願している（特願 2002-361117 号）。すなわち純 Ag スパッタリングターゲット上に各種添加元素のチップを配置した複合スパッタリングターゲットを用いて Ag-Bi 系合金薄膜（Ag-Bi 合金薄膜、Ag-Bi-Nd 合金薄膜、Ag-Bi-Y 合金薄膜、Ag-Bi-Cu 合金薄膜、Ag-Bi-Au 合金薄膜、Ag-Bi-Nd-Cu 合金薄膜、Ag-Bi-Nd-Au 合金薄膜、Ag-Bi-Y-Cu 合金薄膜、Ag-Bi-Y-Au 合金薄膜など）を成膜すると、高温高湿下でも、ハロゲンイオンの存在下

50

でもA gの凝集を防止することができ、A g系薄膜の長期信頼性を改善することができた。

【0008】

しかしながら、この先の出願（特願2002-361117号明細書）に既に記載しているように、A g-B i系合金薄膜を成膜する場合、スパッタリングターゲット中のB i量に比べて薄膜中のB i量が低下する傾向がある。さらにはB iを配合したA gを溶製して鋳塊を製造し、該A g-B i系合金鋳塊を熱間加工してA g-B i系合金スパッタリングターゲットを製造する際に、A g-B i系合金の加工性が低い為に割れなどの材料破壊が生じることが判明した。

【0009】

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、薄膜中B i量の歩留まり（＝薄膜中のB i量／スパッタリングターゲット中のB i量）の著しい低下を抑制できるA g-B i系合金スパッタリングターゲット、その製造方法、及び該ターゲットを用いたA g-B i系合金薄膜の製造方法を提供することにある。

【0010】

本発明の他の目的は、材料破壊を抑制できるA g-B i系合金スパッタリングターゲット、その製造方法、及び該ターゲットを用いたA g-B i系合金薄膜の製造方法を提供することにある。

【0011】

なお本発明の目的には、結晶粒の粗大化を抑制できるA g-B i系合金スパッタリングターゲット、その製造方法、及び該ターゲットを用いたA g-B i系合金薄膜の製造方法が含まれる場合がある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、上記課題はA g-B i系合金としたことに基づく次のような原因に集約されることが判明した。すなわちA g-B i系合金は、（1）単純共晶合金であり、（2）A g中のB iの固溶範囲が狭く、（3）A gの融点（約962℃程度）に比べてB iの融点が極めて低い（約271℃程度）という特徴を有しており、これらのためにB i単相がA gの結晶粒界に偏析し易いという問題を抱えていた。そしてB iが偏析した鋳塊を、温度350～830℃程度で熱間加工（鍛造、圧延など）すると、偏析した低融点のB i部が融解し、この融解部を起点に割れ等の材料破壊が生じ、またたとえ材料破壊に至らずに最終製品のA g-B i系合金スパッタリングターゲットが得られたとしても、偏析B i部とそれ以外の部分とのB iのスパッタ率の差によって、形成された薄膜中のB i量の歩留まりが著しく低下するのである。そこで本発明者らは、B iを固溶させ、B iの偏在（偏析など）を抑制すれば、熱間加工時の材料破壊を抑制することができ、薄膜中B i量の歩留まりの著しい低下も抑制できることを見出し、本発明を完成した。

【0013】

すなわち、本発明に係るA g-B i系合金スパッタリングターゲットは、B iがA gに固溶している点に要旨を有するものである。B iがA gに固溶している（換言すれば、B iが偏在していない）スパッタリングターゲットは、例えば、以下のような特性を有する。

【0014】

すなわちA g-B i系合金スパッタリングターゲットのスパッタリング面の複数箇所を選択し、X線回折法によってA g（111）面のX線回折ピーク強度、A g（200）面のX線回折ピーク強度、A g（220）面のX線回折ピーク強度、A g（311）面のX線回折ピーク強度、B i（102）面のX線回折ピーク強度を測定した時、下記式で示される析出B i強度の平均値が0.01原子%⁻¹以下である。

【0015】

析出B i強度＝
$$\left[\frac{I_{B i (102)}}{I_{A g (111)} + I_{A g (200)} + I_{A g (220)} + I_{A g (311)}} \right] \div [B i]$$

〔式中、 $I_{Bi(102)}$ は $Bi(102)$ 面の X 線回折ピーク強度〔単位は cps (counts per second) ; 以下、同じ〕を、 $I_{Ag(111)}$ は $Ag(111)$ 面の X 線回折ピーク強度を、 $I_{Ag(200)}$ は $Ag(200)$ 面の X 線回折ピーク強度を、 $I_{Ag(220)}$ は $Ag(220)$ 面の X 線回折ピーク強度を、 $I_{Ag(311)}$ は $Ag(311)$ 面の X 線回折ピーク強度を示す。〔 Bi 〕は、 $Ag-Bi$ 系合金スパッタリングターゲットの Bi 含有量 (単位は原子%) を示す。〕

また X 線マイクロアナリシス法によってスパッタリング面における Bi の特性 X 線強度の面分布を測定したときに、該特性 X 線を強度レベルが 0 から最大値の間で 8 等分に分類し、強度レベルの低い方から順に第 1 強度、第 2 強度、第 3 強度、第 4 強度、第 5 強度、第 6 強度、第 7 強度、第 8 強度と名付け、第 1 ~ 第 8 のそれぞれの強度の面積比 (第 1 ~ 第 8 強度の合計面積を 100% とする) を算出したとき、第 3 ~ 第 6 強度の面積比の合計が 89% 以上である。

【0016】

本発明の $Ag-Bi$ 系合金スパッタリングターゲットは、平均結晶粒径が $200\mu m$ 以下であることが望ましい。また $Ag-Bi$ 系合金スパッタリングターゲットは、例えば Bi 含有量が 3 原子% 以下 (0 原子% を含まない) の Ag 基合金である。本発明のスパッタリングターゲットは、下記第 1、第 2、及び/又は第 3 の特性補助合金元素を含有しているもよい。

【0017】

第 1 の特性補助合金元素: Mg 、 Pd 、 Pt 、 Au 、 Zn 、 Al 、 Ga 、 In 、 Sn 、及び Sb から選択される少なくとも 1 種

第 2 の特性補助合金元素: Be 、 Ru 、 Rh 、 Os 、 Ir 、 Cu 、及び Ge から選択される少なくとも 1 種

第 3 の特性補助合金元素: Y 、 La 、 Ce 、 Nd 、 Sm 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ti 、 Zr 、及び Hf から選択される少なくとも 1 種

本発明のスパッタリングターゲットは、 $Ag-Bi$ 系合金を、温度 $350^{\circ}C$ 以上、時間 0.3 hr 以上、冷却速度 $3^{\circ}C/min$ 以上の条件で溶体化处理することによって製造することができる。結晶粒径を所定範囲に制御する場合には、前記溶体化处理温度を $830^{\circ}C$ 以下、溶体化处理時間を 1.3 hr 以下にするのが推奨される。

【0018】

本発明には、上記 $Ag-Bi$ 系合金スパッタリングターゲットをスパッタリングする $Ag-Bi$ 系合金薄膜の製造方法も含まれる。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明の $Ag-Bi$ 系合金スパッタリングターゲットは、純 Ag スパッタリングターゲット上に Bi チップを配置したものとは異なり、 Bi が Ag に固溶している点に特徴を有する。 Bi が Ag に固溶していると、 Bi の偏在 (偏析など) を抑制することができるため、薄膜中 Bi 量の歩留まりの著しい低下を抑制できる。また Bi の偏析を抑制することができれば、 Ag と Bi を含む $Ag-Bi$ 系合金を熱間加工 (圧延、鍛造など) してスパッタリングターゲットを製造する際に、材料破壊を抑制することができる。

【0020】

Bi の偏在の程度は、析出 Bi の X 線回折ピーク強度 (正確には、 Bi 含有量 1 原子% 当たりの析出 Bi の相対的 X 線回折ピーク強度; 以下、「析出 Bi 強度」と称する) を測定することによって、又は Bi の特性 X 線強度の面分布 (正確には、ターゲットのスパッタリング面における Bi の特性 X 線強度の面分布を調べたときに、所定の強度レベル範囲に入る特性 X 線を示す箇所の面積 (比); 以下、「 Bi 原子分布」と称する) を調べることによって評価できる。

【0021】

析出 Bi 強度は、X 線回折法によって、 $Ag-Bi$ 系合金スパッタリングターゲットの X 線回折ピーク強度 [$Ag(111)$ 面の X 線回折ピーク強度、 $Ag(200)$ 面の X 線回

折ピーク強度、Ag (220) 面のX線回折ピーク強度、Ag (311) 面のX線回折ピーク強度、Bi (102) 面のX線回折ピーク強度] を測定し、Bi (102) 面のX線回折ピーク強度の相対的強度 (Bi 含有量1原子%当たり) を下記式に基づいて算出することによって求めることができる。

【0022】

析出Bi強度 = $[I_{Bi(102)} / (I_{Ag(111)} + I_{Ag(200)} + I_{Ag(220)} + I_{Ag(311)})] \times [Bi]$

〔式中、 $I_{Bi(102)}$ はBi (102) 面のX線回折ピーク強度 (cps; 以下、同じ) を、 $I_{Ag(111)}$ はAg (111) 面のX線回折ピーク強度を、 $I_{Ag(200)}$ はAg (200) 面のX線回折ピーク強度を、 $I_{Ag(220)}$ はAg (220) 面のX線回折ピーク強度を、 $I_{Ag(311)}$ はAg (311) 面のX線回折ピーク強度を示す。[Bi] は、Ag-Bi系合金スパッタリングターゲットのBi含有量 (単位は原子%) を示す。〕

なお前記析出Bi強度 (X線回折ピーク強度) は、ターゲットの特性を正確に評価するために、スパッタリング面の複数箇所 [例えばスパッタリング面が400 cm² 程度の場合には、任意の5箇所程度以上 (好ましくは万遍なく5箇所程度以上)] を選択して該箇所の析出Bi強度を求め、その平均値をスパッタリングターゲットの析出Bi強度とする。

【0023】

析出Bi強度が小さいほど、Bi単相として析出する偏析部が抑制されているため、該単相Bi偏析部を起点とする材料破壊を抑制できる。析出Bi強度 (平均値) は、0.01 20 原子%⁻¹ 以下程度 (例えば0.014原子%⁻¹ 以下程度)、好ましくは0.013原子%⁻¹ 以下程度、さらに好ましくは0.011原子%⁻¹ 程度である。なお0.005原子%⁻¹ 以下、例えば0.002原子%⁻¹ 以下とすることが特に推奨される。

【0024】

一方、Bi原子分布は、X線マイクロアナリシス法によってスパッタリング面におけるBiの特性X線強度の面分布を測定することによって算出できる。すなわち該特性X線強度レベルが0から最大値の間で8等分に分類し、強度レベルの低い方から順に第1強度、第2強度、第3強度、第4強度、第5強度、第6強度、第7強度、第8強度と名付け、第1～第8のそれぞれの強度の面積比 (第1～第8強度の合計面積を100%とする) を算出し、第3～第6強度の面積比の合計を求めることによってBi原子分布を見積もること 30 ができる。

【0025】

第3～第6強度の合計面積比が大きいほど、Biが均一に固溶しておりBi偏在が抑制されているため、形成された薄膜中のBi量の歩留まりの著しい低下を抑制できる。第3～第6強度の合計面積比は、89%以上程度、好ましくは95%以上、さらに好ましくは98%以上である。

【0026】

なおスパッタリングターゲットは、一般に、結晶粒径が小さいものが好まれる。スパッタリングターゲットの結晶粒径が大きいと形成される薄膜の膜厚や成分組成の膜面内均一性が劣ると考えられているからである。従って本発明のAg-Bi系合金スパッタリングターゲットも、平均結晶粒径が小さいものが望ましく、例えば200 μm以下程度、好ましくは100 μm以下程度、さらに好ましくは50 μm以下程度である。 40

【0027】

なお前記結晶粒径は、次のようにして求める。

【0028】

手順1) Ag-Bi系合金スパッタリングターゲットのスパッタリング面の光学顕微鏡写真を撮影する。なお顕微鏡倍率が大きい程正確に結晶粒径を求めることができ、通常、100～500倍程度に設定する。

【0029】

手順2) 得られた写真に井桁状 (図8参照) に4本以上の直線を引く。なお直線の数が多い 50

い程正確に結晶粒径を求めることができる。

【0030】

手順3) 該直線上にある結晶粒界の数 n を調べ、各直線ごとに下記式に基づいて結晶粒径 d (単位: μm) を算出する。

【0031】

$$d = L / n / m$$

(式中、 L は直線の長さ L を示し、 n は直線上の結晶粒界の数 n を示し、 m は光学顕微鏡写真の倍率を示す)

手順4) 複数本の直線それぞれから求めた結晶粒径 d の平均値をスパッタリングターゲットの平均結晶粒径とする。

10

【0032】

前記 $\text{Ag}-\text{Bi}$ 系合金スパッタリングターゲットは、 Bi が固溶している限り (又は所定の析出 Bi 強度を達成できる限り、若しくは所定の Bi 原子分布を達成できる限り)、 Bi 含有量は特に限定されないが、例えば3原子%以下 (0原子%を含まない)、好ましくは2原子%以下、さらに好ましくは1原子%以下とする。 Bi 含有量を少なくすれば、後述の溶体化処理によって、 Bi を実質的に完全に固溶させることができ、析出 Bi 強度を極めて小さくでき、 Bi 原子分布 (すなわち第3～第6強度の合計面積比) を極めて大きくできる。なお $\text{Ag}-\text{Bi}$ 系合金スパッタリングターゲットを用いて高熱伝導性・高反射率・高耐久性の $\text{Ag}-\text{Bi}$ 系合金薄膜を得るには、スパッタリングターゲット中に Bi を多く含有するのが望ましく、例えば0.1原子%以上、好ましくは0.5原子%以上である。なお1.0原子%以上 (例えば1.5原子%以上) としてもよい。

20

【0033】

$\text{Ag}-\text{Bi}$ 系合金スパッタリングターゲットは、実質的に Ag と Bi のみからなる $\text{Ag}-\text{Bi}$ 合金スパッタリングターゲットであってもよいが、本発明に悪影響を与えない範囲で種々の薄膜特性補助合金元素を含有していてもよい。例えば、 $\text{Ag}-\text{Bi}$ 系合金において Ag 中に固溶する元素 (Mg 、 Pd 、 Pt 、 Au 、 Zn 、 Al 、 Ga 、 In 、 Sn 、 Sb 、 Li 、 Cd 、 Hg 、 As など。以下、第1の特性補助合金元素と称する。なおこれら第1の特性補助合金元素は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。好ましくは Mg 、 Pd 、 Pt 、 Au 、 Zn 、 Al 、 Ga 、 In 、 Sn 、 Sb 、さらに好ましくは Pd 、 Pt 、 Au)、 $\text{Ag}-\text{Bi}$ 系合金において単相として析出する元素 (Be 、 Ru 、 Rh 、 Os 、 Ir 、 Cu 、 Ge 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Mn 、 Re 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Si 、 Tl 、 Pb など。以下、第2の特性補助合金元素と称する。なおこれら第2の特性補助合金元素は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。好ましくは Be 、 Ru 、 Rh 、 Os 、 Ir 、 Cu 、 Ge 、さらに好ましくは Rh 、 Cu)、 $\text{Ag}-\text{Bi}$ 系合金において Ag との金属間化合物として析出する元素 (Y 、 La 、 Ce 、 Nd 、 Sm 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 Na 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Sc 、 Pr 、 Eu 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu 、 S 、 Se 、 Te など。以下、第3の特性補助合金元素と称する。なおこれら第3の特性補助合金元素は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。好ましくは Y 、 La 、 Ce 、 Nd 、 Sm 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、さらに好ましくは Y 、 Nd) などを含有していてもよい。なお前記第1、第2、第3の特性補助合金元素は、それぞれを単独で使用してもよく、2種以上を適宜組み合わせてもよい。

30

40

【0034】

薄膜特性補助元素は、 $\text{Ag}-\text{Bi}$ 系合金薄膜の基本特性 (高反射率、高透過率、低消衰係数、高熱伝導率、低電気抵抗率など) を阻害しない範囲で添加するのが望ましい。薄膜特性補助元素の総含有量は、例えば5原子%以下、好ましくは3原子%以下、さらに好ましくは2原子%以下程度とすることが推奨される。

【0035】

Bi が固溶している (又は所定の析出 Bi 強度を有する、若しくは所定の Bi 原子分布を有する) 本発明の $\text{Ag}-\text{Bi}$ 系合金スパッタリングターゲットは、 $\text{Ag}-\text{Bi}$ 系合金 (Ag を Bi と共に溶解させることによって得られる $\text{Ag}-\text{Bi}$ 系合金錠塊、その加工体など

50

)を溶体化処理することによって製造できる。溶体化処理によってB iを固溶させることができ、B iの偏析を抑制できる。

【0036】

溶体化処理の条件は、B iを十分に固溶できる範囲から選択できる。例えば溶体化処理温度は、350℃以上程度、好ましくは400℃以上程度、さらに好ましくは500℃以上程度、特に600℃以上程度の範囲から選択できる。溶体化処理時間は、0.3hr以上程度、好ましくは0.5hr以上程度、さらに好ましくは2hr以上、特に4hr以上程度の範囲から選択できる。また溶体化処理後は、均一固溶化したB iが再偏析するのを防止するため、速やかに冷却することが推奨される。溶体化処理後の冷却速度は、例えば3℃/min以上、好ましくは5℃/min以上、10℃/min以上、さらに好ましくは 10 20℃/min以上程度である。

【0037】

なお溶体化処理は、B iを固溶させる点では有効であるが、結晶粒の粗大化を助長するため、かかる観点からは溶体化処理を過度に行わないことが推奨される。溶体化処理温度は、例えば830℃以下、好ましくは800℃以下、さらに好ましくは750℃以下とすることが推奨される。溶体化処理時間は、例えば13hr以下、好ましくは10hr以下、さらに好ましくは8hr以下、特に6hr以下とすることが推奨される。

【0038】

ところで溶体化処理のタイミングは特に限定されない。すなわちA g-B i系合金スパッタリングターゲットは、例えばA g-B i系合金鋳塊を熱間加工（熱間圧延、熱間鍛造など）によって所定形状に加工し、次いで必要に応じて冷間又は温間での加工、熱処理などを施した後、切断や切削などの機械加工によって製造することができ、溶体化処理はどのタイミングで行ってもよい。最終的に得られるスパッタリングターゲットにおいてB iが固溶していれば、このスパッタリングターゲットを用いたスパッタリングによって形成される薄膜中のB i量の歩留まりの著しい低下を抑制できる。 20

【0039】

なお熱間加工工程における材料破壊を抑制することを目的とする場合には、溶体化処理は熱間加工前に行うことが望ましい。かかる場合、熱間加工工程とは別に溶体化処理を行ってもよく、熱間加工と一連の操作で行われる熱間加工直前の加熱処理を、溶体化処理を兼ねて実施してもよい。 30

【0040】

溶体化処理に使用する炉の雰囲気は、大気、不活性ガス、真空のいずれでもよい。なおA g-B i系合金を搬入するときの炉内の温度は、B iの融点（約271℃程度）よりも低くすることが求められる。A g-B i系合金の搬入時に、偏析していた低融点のB i部が融解してしまう恐れがあるためである。

【0041】

本発明のA g-B i系合金スパッタリングターゲットは、B iを含有しているため、長期信頼性に優れたA g-B i系合金薄膜を製造するのに有用である。そしてB iを含有しているにも拘わらず、該B iを固溶させているため、ターゲット製造時の材料破壊を抑制でき、歩留まりを高めることができる。また形成される薄膜中のB i量の歩留まりの著しい低下を抑制でき、高熱伝導率・高反射率・高耐久性A g-B i系合金薄膜を得ることができる。 40

【0042】

なおスパッタリングは、慣用の方法によって行うことができ、例えばDCマグネトロンスパッタリング法によって行うことができる。

【0043】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。 50

【0044】

なお以下の実験例では、溶体化処理は下記に示す手順で行い、実験例の評価は下記に示す方法に従った。

【0045】

【溶体化処理】

すなわち溶体化処理用の材料（下記実験例では、Ag-Bi系合金鑄塊）を室温の大気炉に入れ、次いで昇温速度 $50^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ で指定温度 α （ $^{\circ}\text{C}$ ）まで昇温した後、該温度を指定時間 β （hr）維持することによって溶体化を行い、その後直ちに鑄塊を大気炉から取り出してそのまま空冷する方法（冷却速度：約 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ）によって溶体化処理した。

【0046】

この溶体化処理を下記実験例では、「温度 $\alpha^{\circ}\text{C}$ —時間 β hr—冷却速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 」と表記することとする。

【0047】

【Bi含有量】

各実験例から採取された $20\text{mm}\times 20\text{mm}\times$ 厚さ 5mm の1枚の試験片から削りだした約 1g の試料を硝酸水溶液〔70質量%硝酸：純水＝1：1（体積比）〕にほぼ溶解させた。この溶液を温度 200°C のホットプレート上で加熱して試料が完全に溶解したことを確認した後、冷却し、セイコーインスツルメンツ（株）製のSPQ-8000を使用してICP〔Inductively Coupled Plasma（誘導結合プラズマ）〕質量分析法によって試料中のBi含有量を測定した。

【0048】

【析出Bi強度】

各実験例から万遍なく（偏ることなく）採取された $20\text{mm}\times 20\text{mm}\times$ 厚さ 5mm の5枚の試験片を下記に示す条件でX線回折法によって分析し、Agの（111）面、Agの（200）面、Agの（220）面、Agの（311）面、及びBiの（102）面のX線回折ピーク強度〔 $I_{\text{Ag}(111)}$ 、 $I_{\text{Ag}(200)}$ 、 $I_{\text{Ag}(220)}$ 、 $I_{\text{Ag}(311)}$ 、 $I_{\text{Bi}(102)}$ ；単位 cps〕を測定した。得られた測定値と、上記Bi含有量（単位：原子%）の測定結果から、各試験片の析出Bi強度＝〔 $I_{\text{Bi}(102)} / (I_{\text{Ag}(111)} + I_{\text{Ag}(200)} + I_{\text{Ag}(220)} + I_{\text{Ag}(311)})$ 〕／Bi含有量を算出し、該析出Bi強度の平均値を求めた。

【0049】

X線回折条件

<試験片の前処理>

本実験例では試験片の表面が平滑であったため前処理は行わなかった（ただし、試験片表面の切削ひずみの影響を除去したい場合は、表面を湿式研磨後に、希硝酸にてエッチングすることが好ましい）。

【0050】

<分析装置>

理学電機（株）製「RINT1500」

<測定条件>

ターゲット：Cu

単色化：モノクロメータ使用によるCuK α 線

ターゲット出力：50kV－200mA

スリット：発散 1° ，散乱 1° ，受光 0.15mm

走査速度： $4^{\circ}/\text{min}$

サンプリング幅： 0.02°

測定範囲（ 2θ ）： $10\sim 130^{\circ}$

【Bi原子分布】

各実験例から採取された $20\text{mm}\times 20\text{mm}\times$ 厚さ 5mm の1枚の試験片を、下記に示す条件でX線マイクロアナリシス法によって分析し、Biの特性X線強度の面分布を調べた

。B i の特性 X 線の強度を、強度レベル = 0 から強度レベル = 最大値の間で 8 等分に分類し、強度レベルの低い方から順に第 1 強度、第 2 強度、第 3 強度、第 4 強度、第 5 強度、第 6 強度、第 7 強度、第 8 強度と名付け、第 1 ~ 第 8 のそれぞれの強度の面積比（第 1 ~ 第 8 強度の合計を 100% とする）を算出すると共に、第 3 ~ 第 6 強度の面積比の合計（B i 原子分布）を算出した。

【0051】

X線マイクロアナリシス条件

<試験片の前処理>

試験片を樹脂に埋め込み、分析面を湿式研磨した。

【0052】

10

<分析装置>

日本電子（株）製「EPMA（WD/EDコンバインマイクロアナライザ）JXA-8900RL」

<測定条件>

形式：ステージスキャン

加速電圧：15 kV

照射電流：0.2 μ A

ビーム径：1 μ m

時間：100 ms

点数：400 × 400

20

間隔：X：1.5 μ m, Y：1.5 μ m

【加工特性】

各実験例で得られる熱間圧延板を目視で観察して割れの有無を調べ、下記基準に従って評価した

○：長さ10 mm以上の割れ無し

×：長さ10 mm以上の割れ有り

【薄膜中B i 量の歩留まり低下】

また各実験例でスパッタリングによって得られたAg-B i 系合金薄膜中のB i 含有量を、前記試験片の場合と同様（なお薄膜試料の質量=100 mg以上）にしてICP質量分析法によって測定した。試験片中のB i 含有量と薄膜中のB i 含有量とを比較し、下記基準に従って評価した。

30

【0053】

○：薄膜中B i 量の歩留まり低下なし

×：薄膜中B i 量の歩留まり低下あり

【結晶粒の粗大化】

試験片を樹脂に埋め込み、光学顕微鏡の観察面となる部分を湿式研磨した。この前処理（湿式研磨）を施した面の光学顕微鏡写真（倍率：400倍）を撮影し、得られた写真に、図8に示すような井桁状の4本の直線を引いた。該直線上にある結晶粒界の数nを調べ、各直線ごとに下記式に基づいて結晶粒径d（単位： μ m）を算出した。

【0054】

40

$$d = L / n / m$$

【式中、Lは直線の長さLを示し、nは直線上の結晶粒界の数nを示し、mは光学顕微鏡写真の倍率を示す】

4本の直線それぞれから求めた結晶粒径dの平均値を該試験片の結晶粒径とした。得られた平均結晶粒径から、結晶粒の粗大化を下記基準に従って評価した。

【0055】

○：結晶粒の粗大化なし（平均結晶粒径200 μ m以下）

×：結晶粒の粗大化あり（平均結晶粒径200 μ m超過）

実験例1

配合量を調整したAgとB iをAr雰囲気下で誘導溶解し、鋳型を用いて板状に鋳造する

50

ことによってBi含有量の異なる四種類のAg-Bi合金鑄塊（Ag-0.5原子%Bi、Ag-1.5原子%Bi、Ag-3.0原子%Bi、Ag-4.0原子%Bi）を製造した。Bi含有量の異なるそれぞれのAg-Bi合金鑄塊を、溶体化処理することなく或いは温度700℃-時間10hr-冷却速度5℃/minの溶体化処理又は温度800℃-時間10hr-冷却速度5℃/minの溶体化処理を行った。

【0056】

これらの鑄塊に開始温度700℃、圧下率 $[(\text{圧延前の板厚}-\text{圧延後の板厚})/\text{圧延前の板厚}]50\%$ の熱間加工を行うことによって熱間圧延板を得た。この熱間圧延板に、冷間圧延（圧下率50%）と熱処理（温度600℃、時間1.5hr）を施した。この熱処理板から切断及び切削によってスパッタリングターゲット（直径101.6mm、厚さ5.10mm）と、必要枚数の試験片（20mm×20mm×厚さ5mm）を得た。

【0057】

この実験例1の評価結果を下記表1、及び図1～図2に示す。また試料番号4のX線回折結果を図3に示す。

【0058】

【表1】

試料 番号	ターゲット中の Bi含有量 [原子%]	溶体化処理条件			X線回折法								加工 特性
					試験片1枚の結果								
					X線回折ピーク強度					析出Bi 強度 (平均値) [原子% ⁻¹]	析出Bi 強度 [原子% ⁻¹]		
					温度 [°C]	時間 [h]	冷却 速度 [°C/min]	I _{Bi(102)} [cps]	I _{Ag(111)} [cps]			I _{Ag(200)} [cps]	
1	0.5	溶体化処理せず			94	7840	2760	2050	1820	0.013	0.015	x	
2		700	10	5	0	9490	3300	1930	1790	0.000	0.002	○	
3		800	10	5	0	9530	3350	1920	1770	0.000	0.001	○	
4	1.5	溶体化処理せず			578	14300	5910	1790	2070	0.016	0.018	x	
5		700	10	5	92	8940	2750	1930	1780	0.004	0.006	○	
6		800	10	5	46	9010	2780	1940	1750	0.002	0.004	○	
7	3.0	溶体化処理せず			1225	13200	5230	2060	2200	0.018	0.020	x	
8		700	10	5	586	11960	3710	1930	1920	0.010	0.010	○	
9		800	10	5	290	11850	3690	1880	1880	0.005	0.006	○	
10	4.0	溶体化処理せず			2430	13800	5650	1850	2070	0.026	0.035	x	
11		700	10	5	1259	10980	3850	1790	1890	0.017	0.023	x	
12		800	10	5	965	11030	3880	1760	1880	0.013	0.018	x	

※析出Bi強度 = $[I_{Bi(102)} / (I_{Ag(111)} + I_{Ag(200)} + I_{Ag(220)} + I_{Ag(311)})] / \text{ターゲット中のBi含有量}$

表1中、試料番号1～3はAg-0.5原子%Bi合金に、試料番号4～6はAg-1.5原子%Bi合金に、試料番号7～9はAg-3.0原子%Bi合金に、試料番号10～12はAg-4.0原子%Bi合金にそれぞれ対応する。そして図1から明らかなように、溶体化処理を行えば析出Bi強度を小さくできる。また図2から明らかなように、Bi含有量を低減すれば析出Bi強度を小さくできる。そして表1から明らかなように、析出Bi強度を小さくすれば、加工特性が良好となり、熱間加工時の材料破壊を抑制できる。

【0060】

実験例2

配合量を調整したAgとBiをAr雰囲気下で誘導溶解し、鋳型を用いて板状に鋳造することによってBi含有量の異なる五種類のAg-Bi合金鋳塊（Ag-0.5原子%Bi¹⁰、Ag-1.0原子%Bi、Ag-1.5原子%Bi、Ag-3.0原子%Bi、Ag-4.0原子%Bi）を製造した。Bi含有量の異なるそれぞれのAg-Bi合金鋳塊を、溶体化処理することなく又は温度700℃-時間4hr-冷却速度5℃/minの溶体化処理を行った後、熱間圧延（開始温度700℃、圧下率50%）し、次いで冷間圧延（圧下率50%）した後、さらに熱処理（温度600℃、時間1.5hr）した。

【0061】

得られた熱処理板から円板を切り取り、仕上げ機械加工によってAg-Bi合金スパッタリングターゲットを得た（直径101.6mm、厚さ5mm）。なお、熱間圧延の際に割れ等の材料破壊が認められたものについては、材料破壊部分を除去した後で冷間加工を行った。なおスパッタリングターゲットをくり抜いた熱処理板から、さらに必要枚数の20²⁰mm×20mm×厚さ5mmの試験片を採取した。

【0062】

得られたAg-Bi合金スパッタリングターゲットを用い、DCマグネトロンスパッタリング法〔到着真空度： 2.0×10^{-6} Torr以下（ 2.7×10^{-4} Pa以下）、Arガス圧：2.0mTorr（0.27Pa）、スパッタパワー：200W、極間距離：55mm、基板温度：室温〕によって、ガラス基板（直径50.8mm、厚さ0.55mm）上に膜厚200nmのAg-Bi合金薄膜を形成した。

【0063】

この実験例2の評価結果を下記表2、及び図4～図5に示す。また表2の試料番号14のX線マイクロアナリシスの結果画像を図6に、試料番号21のX線マイクロアナリシスの³⁰結果画像を図7に示す。

【0064】

【表2】

試料 番号	ターゲット中の Bi含有量 [原子%]	溶体化処理条件			X線マイクロアナリシス法									薄膜中 Bi量の 歩留まり 低下
					面積比(%)									
		温度 [°C]	時間 [h]	冷却 速度 [°C/min]	第1 強度	第2 強度	第3 強度	第4 強度	第5 強度	第6 強度	第7 強度	第8 強度	第3～第6強度 合計 (Bi原子分布)	
13	0.5	溶体化処理せず			0.0	0.3	9.2	46.8	36.5	6.7	0.5	0.1	99.2	○
14		700	4	5	0.0	0.0	0.2	21.0	71.9	6.8	0.0	0.0	99.9	○
15	1.0	溶体化処理せず			0.0	0.4	10.5	23.4	55.6	9.7	0.3	0.1	99.2	○
16		700	4	5	0.0	0.1	0.9	10.0	78.3	10.8	0.0	0.0	99.8	○
17	1.5	溶体化処理せず			0.2	15.2	40.0	32.0	10.7	1.5	0.2	0.3	84.2	×
18		700	4	8	0.2	1.3	9.3	30.5	55.8	2.3	0.2	0.4	97.9	○
19	3.0	溶体化処理せず			0.6	13.2	18.9	23.5	21.1	8.9	7.5	6.3	72.4	×
20		700	4	5	0.4	2.0	5.5	37.3	33.0	14.2	5.0	2.7	90.0	○
21	4.0	溶体化処理せず			12.6	15.2	17.8	20.0	16.7	8.1	4.0	5.5	62.8	×
22		700	4	5	3.2	7.0	74.5	11.9	1.1	0.5	0.3	1.6	88.0	×

表2中、試料番号13～14はAg-0.5原子%Bi合金に、試料番号15～16はAg-1.0原子%Bi合金に、試料番号17～18はAg-1.5原子%Bi合金に、試料番号19～20はAg-3.0原子%Bi合金に、試料番号21～22はAg-4.0原子%Bi合金にそれぞれ対応する。そして図4から明らかなように、溶体化処理を行えば第3～第6強度の合計面積比を大きくできる（すなわちBi原子分布を均一にできる）。また図5から明らかなように、Bi含有量を抑制すれば第3～第6強度の合計面積比を大きくできる（すなわちBi原子分布を均一にできる）。そして表2から明らかなように、Bi原子分布を均一にすれば、スパッタリングによって得られる薄膜中のBi量の歩留まりの著しい低下を抑制できる。

【0066】

10

なお図6及び図7は、Biの特性X線強度の面分布を示す画像（図中の左欄下の画像。Bi-100 μ mと表示されている）をその面積比（図中の右欄上の「Bi Level Area%」と表示されたカラム）と共に示し、Agの特性X線強度の面分布を示す画像（図中の中央欄上の画像。Ag-100 μ mと表示されている）をその面積比（図中の右上欄の「Ag Level Area%」と表示されたカラム）と共に示すX線マイクロアナリシスの結果画面である。そして図中の左欄下の画像（Biの特性X線強度の面分布を示す画像）から明らかなように、溶体化処理を行ってBiを固溶させた試料番号14（図6）では、Biが均一に分布しているのに対して、溶体化処理を行わなかった試料番号21（図7）ではBiが偏在している。

【0067】

20

実験例3

溶体化処理条件を種々変更する以外は、実験例1のAg-1.5原子%Biと同様にして鋳塊を製造し、この鋳塊を、開始温度650℃、圧下率70%の熱間加工を行うことによって熱間圧延板を得た。この熱間圧延板に冷間圧延（圧下率50%）と熱処理（温度600℃、時間1.5hr）を施した後、切断及び切削によってスパッタリングターゲット（直径101.6mm、厚さ5mm）と必要枚数の試験片（20mm×20mm×厚さ5mm）を得た。

【0068】

この実験例3の評価結果を下記表3に示す。

【0069】

30

【表3】

試料 番号	溶体化処理条件			析出Bi 強度 (平均値) [原子% ⁻¹]	第3～第6強度の 合計面積比 (Bi原子分布) [%]	加工 特性	溶体化 処理後の 平均結晶粒径 [μm]	結晶粒の 粗大化
	温度 [°C]	時間 [h]	冷却 速度 [°C/min]					
23	400	10	5	0.010	96.6	○	67	○
24	700	10	5	0.004	97.4	○	82	○
25	700	4	10	0.007	98.2	○	44	○
26	700	4	5	0.006	98.0	○	48	○
27	700	0.5	5	0.007	97.6	○	65	○
28	800	0.5	5	0.002	98.5	○	120	○
29	850	0.5	5	0.002	98.6	○	390	×
30	700	15	5	0.003	97.5	○	320	×
31	300	10	5	0.017	79.8	×	60	○
32	700	0.2	5	0.018	85.1	×	63	○
33	700	4	1	0.015	82.3	×	84	○

※析出Bi強度 = $[I_{Bi(102)} / (I_{Ag(111)} + I_{Ag(200)} + I_{Ag(220)} + I_{Ag(311)})] / \text{ターゲット中のBi含有量}$

【0070】

表3から明らかなように、溶体化処理温度が低すぎる場合（試料番号31）、溶体化処理時間が短すぎる場合（試料番号32）、及び冷却速度が遅すぎる場合（試料番号33）には、析出Bi強度が大きくなり、第3～第6強度の合計面積比（Bi原子分布）が小さくなって、加工特性が劣化する。

【0071】

これに対して溶体化処理条件が適切な場合には加工特性がよく、材料破壊を抑制できる（試料番号23～30）。なお、溶体化処理温度が高めに設定されている例（試料番号29）及び溶体化処理時間が長めに設定されている例（実験例30）に比べれば、試料番号23～28はさらに溶体化処理条件が適切に設定されており、結晶粒の粗大化も抑制できるためさらに好都合である。

【0072】

実験例4

配合量を調整したAgとBiと各種薄膜特性補助合金元素（Pd、Pt、Au、Rh、Cu、Y、Nd）をAr雰囲気下で誘導溶解し、鋳型を用いて板状に鋳造することによって14種類のAg-Bi系合金鋳塊を製造した。これらの鋳塊に温度700℃-時間5hr-冷却速度5℃/minの溶体化処理を行い、その後、熱間圧延（開始温度700℃、圧下率50%）、冷間圧延（圧下率50%）、熱処理（温度600℃、時間1.5hr）の順に処理した。この熱処理板から切断及び切削によってスパッタリングターゲット（直径101.6mm、厚さ5mm）と、必要枚数の試験片（20mm×20mm×厚さ5mm）を得た。

10

【0073】

この実験例4の評価結果を下記表4に示す。

【0074】

【表4】

試料 番号	スパッタリングターゲットの組成 (原子%)	析出Bi 強度 (平均値) [原子% ⁻¹]	第3～第6強度の 合計面積比 (Bi原子分布) [%]	加工 特性	薄膜中 Bi量の 歩留まり 低下
34	Ag-1.0Bi-0.5Pd	0.004	99.6	○	○
35	Ag-1.0Bi-0.5Pt	0.006	99.2	○	○
36	Ag-1.0Bi-0.5Au	0.005	99.4	○	○
37	Ag-1.0Bi-0.5Rh	0.006	99.1	○	○
38	Ag-1.0Bi-0.5Cu	0.005	99.3	○	○
39	Ag-1.0Bi-0.5Y	0.005	99.7	○	○
40	Ag-1.0Bi-0.5Nd	0.004	99.8	○	○
41	Ag-1.0Bi-0.3Pd-0.3Cu	0.005	99.4	○	○
42	Ag-1.0Bi-0.3Au-0.3Cu	0.006	99.1	○	○
43	Ag-1.0Bi-0.3Cu-0.3Nd	0.005	99.6	○	○
44	Ag-1.0Bi-0.3Nd-0.3Pd	0.004	99.7	○	○
45	Ag-1.0Bi-0.3Nd-0.3Au	0.005	99.5	○	○
46	Ag-1.0Bi-0.2Pd-0.2Cu-0.2Nd	0.005	99.4	○	○
47	Ag-1.0Bi-0.2Au-0.2Cu-0.2Nd	0.006	99.1	○	○

※析出Bi強度 = $[I_{Bi(102)} / (I_{Ag(111)} + I_{Ag(200)} + I_{Ag(220)} + I_{Ag(311)})] \times \text{ターゲット中のBi含有量}$

【0075】

表4中、試料番号34の「Ag-1.0Bi-0.5Pd」はBiを1.0原子%、Pdを0.5原子%含有し、残部は純Agであることを意味しており、多くの試料番号についても同様である。この表4から明らかなように、いずれのAg-Bi系合金も、溶体化処理を行えば析出Bi強度を小さくすることができ、また第3～第6強度の合計面積比を大きくすることができる。そのため加工特性が良好となって熱間加工時の材料破壊を抑制でき、またスパッタリングによって得られる膜中のBi量の歩留まりの著しい低下を抑制できる。

10

20

30

40

50

【0076】

【発明の効果】

本発明のAg-Bi系合金スパッタリングによれば、BiがAgに固溶しているためにBiの偏在（偏析など）が抑制されており、その結果、Biの偏析に起因する材料破壊、Biの偏在に起因する薄膜中のBi含有量の低下などを抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は溶体化処理の有無と析出Bi強度との関係を示すグラフである。

【図2】 図2はスパッタリングターゲット中のBi含有量と析出Bi強度との関係を示すグラフである。

【図3】 図3は試料番号4のX線回折パターンである。

10

【図4】 図4は溶体化処理の有無とBi原子分布との関係を示すグラフである。

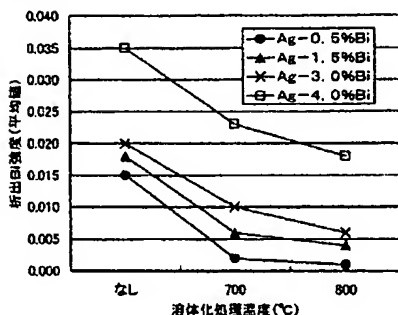
【図5】 図5はスパッタリングターゲット中のBi含有量とBi原子分布との関係を示すグラフである。

【図6】 図6は試料番号14のX線マイクロアナリシスの結果画面を示す図である。

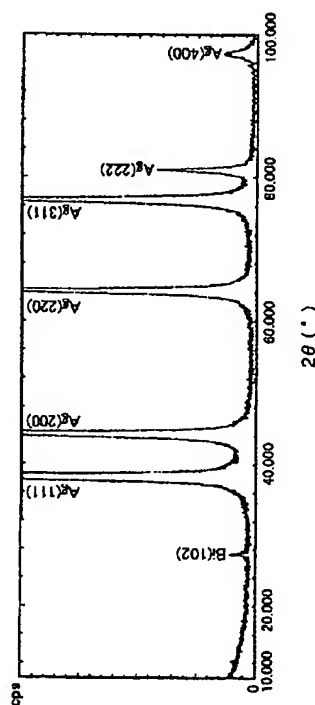
【図7】 図7は試料番号21のX線マイクロアナリシスの結果画面を示す図である。

【図8】 図8は結晶粒径の測定方法を説明するための概念図である。

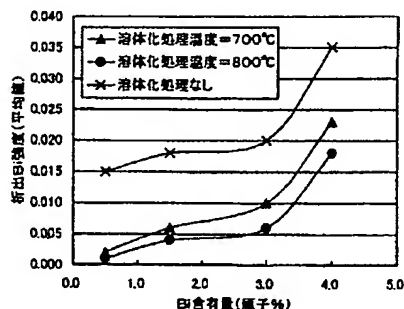
【図1】



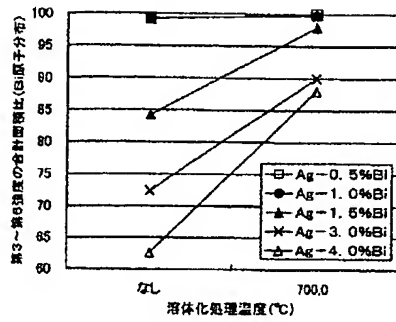
【図3】



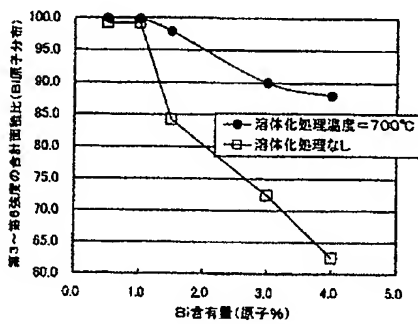
【図2】



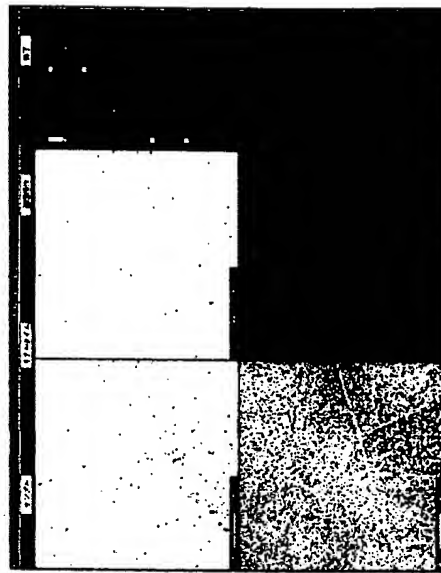
【図 4】



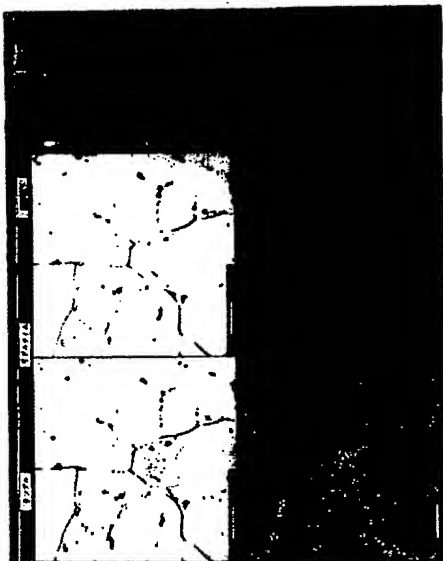
【図 5】



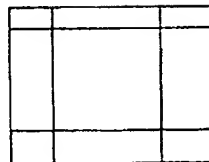
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 L 21/285

H 0 1 L 21/285 S

// C 2 2 F 1/00

C 2 2 F 1/00 6 1 3

C 2 2 F 1/00 6 6 1 Z

C 2 2 F 1/00 6 9 1 B

C 2 2 F 1/00 6 9 1 C

C 2 2 F 1/00 6 9 2 A

(72)発明者 中井 淳一

神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 田内 裕基

神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 佐藤 俊樹

神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 松崎 均

兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号 株式会社コベルコ科研内

(72)発明者 藤井 秀夫

兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号 株式会社コベルコ科研内

F ターム (参考) 4K029 BC00 BC05 BC07 BC08 BC10 BD00 BD02 DC04 DC07

4M104 BB08 DD40

SD029 MA13

SD121 AA05 EE03 EE11 EE14